

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-021110

(43)Date of publication of application : 26.01.1999

(51)Int.Cl.

C01B 13/11

(21)Application number : 09-187571

(71)Applicant : SUMITOMO PRECISION PROD CO  
LTD

(22)Date of filing : 27.06.1997

(72)Inventor : NAKATSUKA TAKESHI

## (54) DISCHARGE CELL FOR OZONE GENERATOR

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the lowering of an ozone concentration due to aging without an addition of catalyst gas by applying several layers of dielectric incorporating titanium oxide on an electrode surface, and making the titanium oxide content at the uppermost layer coming into contact with a discharge space to more than a specified value and making it at the lowermost layer to a minimum value.

SOLUTION: In a discharge cell for an ozone generator, the uppermost layer of the cell absorbs energy of excited ozone molecules by incorporating  $\geq 10$  wt.% titanium dioxide in a metallic element ratio into the uppermost layer which comes in contact with the discharge space of the dielectric applied on the electrode surface, even in the case that electric discharge is performed in pure gaseous oxygen to generate the ozone, thus ozone molecules are restrained to return to oxygen as well as a work of a catalyst gas against such as nitrogen. The several layers of the dielectric are formed, and the lowermost layer coming into contact with the electrode surface incorporates less than 10 wt.% titanium oxide contents, thus peeling and cracks on a sintering process are prevented.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-21110

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 1 B 13/11

識別記号

F I  
C 0 1 B 13/11

J

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-187571

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月27日

(71) 出願人 000183369

住友精密工業株式会社  
兵庫県尼崎市扶桑町1番10号

(72) 発明者 中塚 豪

兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工業株式会社内

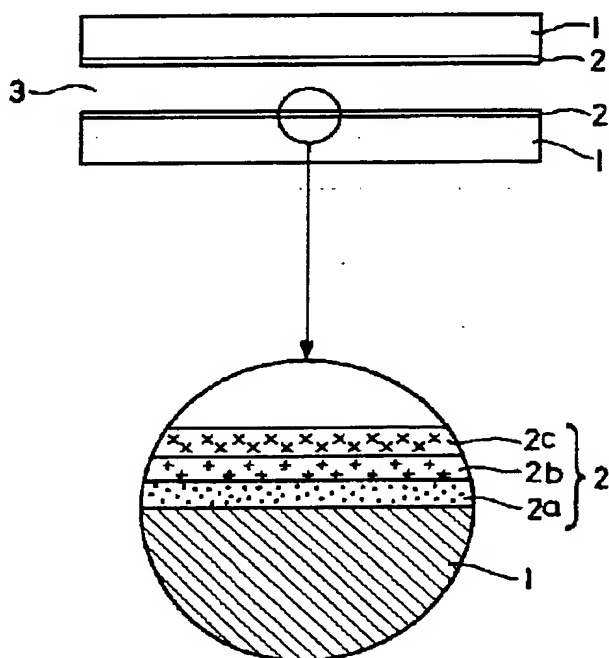
(74) 代理人 弁理士 生形 元重 (外1名)

(54) 【発明の名称】 オゾン発生装置用放電セル

(57) 【要約】

【課題】 酸素からなる原料ガスに窒素ガス等の触媒ガスを添加せずに、オゾン濃度の経時的な低下を抑制する。

【解決手段】 オゾン発生装置用放電セルにおいて、電極1の表面に積層された誘電体2の少なくとも表層部分に、金属元素量比率で10重量%以上の酸化チタンを含有させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一対の電極が隙間をあけて配置され、この電極間に放電空間を形成するべく一対の電極のうちの少なくとも一方の電極表面上に誘電体が配置されたオゾン発生装置用放電セルにおいて、少なくとも一つの誘電体が電極表面上にコーティングされており、且つこのコーティング物が複数層からなると共に、前記放電空間と接する最上層が金属元素量比率で 10 重量%以上の酸化チタンを含み、前記電極表面と接する最下層の酸化チタン含有量が金属元素量比率で 0 又は 10 重量%未満であることを特徴とするオゾン発生装置用放電セル。

【請求項 2】 一対の電極が隙間をあけて配置され、この電極間に放電空間を形成するべく一対の電極のうちの少なくとも一方の電極表面上に誘電体が配置されたオゾン発生装置用放電セルにおいて、少なくとも一つの誘電体が予め成形された板体であり、且つこの板体が少なくとも前記放電空間と接する表層部分に金属元素量比率で 10 重量%以上の酸化チタンを含むことを特徴とするオゾン発生装置用放電セル。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オゾン発生装置に使用される放電セルに関する。

【0002】

【従来の技術】オゾン発生装置に使用される放電セルは板型と管型に大別される。いずれの放電セルも隙間をあけて配置された一対の電極を有し、この電極間に放電空間を形成するべく一対の電極のうちの少なくとも一方の電極表面上に誘電体を配置した構成になっている。そして、放電空間に酸素等の原料ガスを流通させることにより、オゾンガスが生成される。

【0003】ここにおける誘電体としては、かつてはガラス板が使用されていた。しかし、ガラスは誘電率が小さいために、その板厚が大きくなる。このため、最近ではガラスより誘電率が大きいセラミックの焼成体が多用されており、今後は後述するように誘電率が大きく且つ組成の明確なセラミックス板やサファイヤ板等に移行することが考えられる。

【0004】ところで、オゾン発生装置は種々の化学処理設備に使用される一方で、半導体製造設備に使用され始めた。酸化膜の形成、レジストのアッシング、シリコンウエーハの洗浄等に使用される半導体製造用オゾン発生装置の場合、コンタミネーション（金属不純物＋パーティクル）の極めて少ない純粋なオゾンガスを発生させる必要があり、このために原料ガスとしては高純度の酸素ガスが使用される。放電セルにおける誘電体については、電極表面上にて焼成されたセラミックのように、組成に不明確な部分が残るものから、予め板状に成形された組成が明確で純粋なセラミックス板やサファイヤ板に切り換わりつつある。また、発生させたオゾンガスを使

用箇所へ送給する配管材料としては、SUS316L等のステンレス鋼が使用されている。

【0005】しかしながら、原料ガスとして高純度の酸素ガスを使用すると、発生したオゾンガスのオゾン濃度が経時的に低下するという大きな問題がある。この問題を解決するためには、高純度の酸素ガスに微量の触媒ガスを添加することが有効とされている（特開平 1-282104 号公報、特開平 1-298003 号公報、特開平 3-218905 号公報）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】オゾン濃度の経時的低下を防止するための触媒ガスとしては、高純度の窒素ガスが半導体製造工程において入手が容易なことから多用されているが、酸素ガスに窒素ガスを混ぜて使用した場合に、供給箇所を得られるオゾンガスが金属不純物を含み、この金属不純物が半導体の製造に悪影響を及ぼす危険のあることが最近判明した。この理由は、高純度酸素に窒素ガスを添加してオゾンガスを発生させると、そのオゾンガスに副生物として窒素酸化物が含まれ、これがステンレス鋼配管の内面を劣化あるいは浸食させ、その結果としてステンレス鋼配管から生じた金属不純物が供給箇所で析出するためと考えられる。

【0007】この問題を解決するために、特開平 8-133707 号公報では、触媒ガスとして比較的少量（10～20 体積%）の二酸化炭素及び／又は一酸化炭素を添加することが提案されている。窒素ガス以外の触媒ガスを使用することにより、供給箇所での金属不純物の発生は少なくなるが、このような対策は一方で、酸素配管へ触媒ガスを添加するための配管が必要となることによるシステムの複雑化や、発生オゾンガス中に酸素以外の異原子が含まれることによる処理ガス組成の変化を生じる（例えば SiO<sub>2</sub> 膜の形成では Si-CH<sub>3</sub> 結合を生じる可能性がある）ので、依然として好ましい対策とは言えない。

【0008】本発明の目的は、触媒ガスそのものを全く添加せずとも、オゾン濃度の経時的な低下を効果的に抑制することができるオゾン発生装置用放電セルを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者らは放電に直接的に関与し且つ成分組成の自由度が高い誘電体の組成に着目し、種々の実験を繰り返した結果、次の知見を得た。

【0010】1) オゾン発生装置用放電セルの誘電体に酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) を加えると、原料ガスが触媒ガスを含まない高純度の酸素ガスである場合にも、オゾン濃度の経時的な低下が抑制される。この理由は次のように考えられる。

【0011】放電セル内で発生した直後のオゾンは、電子が励起された状態にある。ここに触媒ガスが存在する

と、オゾン分子の励起エネルギーが触媒ガスに吸収され、原子構造を変えずにオゾン分子が励起状態から基底状態に戻る。触媒ガスが存在しないと、オゾン分子が基底状態に戻る過程で原子構造が変わり、オゾンが酸素に戻る。これが経時的なオゾン濃度低下の抑制に触媒ガスの添加が有効とされる理由であるが、誘電体が酸化チタンを含んでいると、その酸化チタンが放電に伴う光触媒作用によりオゾン分子の励起エネルギーを吸収し、触媒ガスが存在する場合と同様に、原子構造を変えることなくオゾン分子が基底状態に戻る。

【0012】2) オゾン濃度の経時的な低下を抑制するためには、酸化チタンの含有量は金属元素量比率で10重量%以上を必要とする。

【0013】3) 放電セル内の誘電体は、電極表面上にて焼成された焼成体のようなコーティング物と、予め成形されたセラミックス板、サファイア板のような板体とに大別される。誘電体がコーティング物の場合、焼成体に酸化チタンを添加した事例は存在する(特開平2-271903号公報、特開平2-279505号公報)。ここにおける酸化チタンの添加目的は、酸化チタンの高い誘電率を利用して誘電体の誘電率を高める点にある。しかし、酸化チタンは電極材料に比して熱膨張率が極端に小さい。また、焼成体は電極と強固に一体化し、且つその焼成体のベースとなる電極は焼成体に比して厚く熱容量が大きい。これらのため、オゾン濃度の低下を抑制できる程度に多量の酸化チタンを焼成体に添加すると、焼成体と電極の熱膨張の違いにより使用過程で焼成体の剥離やが割れが生じる。

【0014】4) この割れを防止するためには、コーティング物を複数層にし、放電空間と接する最上層に金属元素量比率で10重量%以上の酸化チタンを添加し、電極表面と接する最下層の酸化チタン含有量を金属元素量比率で0又は10重量%未満に制限するのが有効である。

【0015】5) 誘電体が板体の場合は、接着等によりその板体を電極に接合することができ、またその電極を板体に比して薄くでき、いずれにしても板体と電極の熱膨張の違いを吸収して板体が割れないようにすることが可能であるので、その板体を複層化する必要はない。

【0016】6) 但し、オゾン濃度の経時的な低下を抑制する観点からは、誘電体が板体の場合も、酸化チタンはその板体の少なくとも表層部分に存在していればよい。

【0017】本発明のオゾン発生装置用放電セルは、かかる知見に基づいて開発されたものであり、誘電体が電極表面上に形成されたコーティング物である場合は、このコーティング物を複数層として、放電空間と接する最上層に金属元素量比率で10重量%以上の酸化チタンを加え、電極表面と接する最下層の酸化チタン含有量を金属元素量比率で0又は10重量%未満に制限するもので

ある。また、誘電体が予め成形された板体である場合は、この板体の少なくとも放電空間と接する表層部分に金属元素量比率で10重量%以上の酸化チタンを添加するものである。

【0018】なお、金属元素量比率とは、複数種類の酸化物からなる物質において、各酸化物中の酸素量を無視して、この物質を金属元素の集合体とみなしたときの、金属元素量の含有比率である。

【0019】本発明の放電セルは、板型であっても管型であってもよい。また、誘電体は一对の電極の一方の表面上に配置されていてもよいし、両方の表面上に配置されていてもよい。但し、電極表面の腐食を抑える観点からは、両方の電極表面上に誘電体を配置することが望まれる。誘電体が一方の電極表面上に配置されている場合は、その誘電体が酸化チタンを含むものとなり、誘電体が両方の電極表面上に配置されている場合は、その少なくとも一方の誘電体が酸化チタンを含むものであればよい。

【0020】誘電体を構成するコーティング物としては、例えば各種セラミック、ガラス、石英等の焼成体や、セラミック、石英等の溶射物、セラミック、ガラス等の塗布物等を挙げることができる。また板体としては、セラミック板、サファイア板、アルミナ板、ガラス板、石英板等を挙げることができる。

【0021】本発明の放電セルは、半導体の製造に使用するオゾン発生装置の放電セルとして特に適する。

【0022】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0023】〔第1実施形態〕図1は本発明の第1実施形態を示す。本実施形態の放電セルは板型であり、一对の電極1、1の各表面上に誘電体としてセラミックからなる焼成体2を焼き付けた構造になっている。

【0024】セラミックからなる焼成体2は下層2a、中層2b、上層2cの3層構造からなり、グラウンドコートである下層2aは酸化チタンを含まないか、含んでもその量を金属元素量比率で10重量%未満に制限したものである。放電空間3と接する上層2cは金属元素量比率で10重量%以上の酸化チタンを含むものである。中層2bは焼成体2の全厚を確保するためのものである。その成分組成は特に限定せず、通常は下層2a或いは上層2cに一致したものになる。

【0025】焼成体2、2の間に形成された放電空間3で無声放電を発生発生させつつ、ここに原料ガスとしての高純度の酸素ガスを供給することにより、オゾンガスが生成する。

【0026】焼成体2の全厚は、耐電圧、誘電率を含む放電特性の点から150~450μmが好ましい。各層の厚みは、密着性や焼成の作業性等の点から50~150μmが好ましい。

5

【0027】下層 2 a における酸化チタン量が金属元素量比率で 10 重量%以上になると、電極 1 と焼成体 2 の熱膨張率の違いにより、焼成体 2 に割れが発生する。特に望ましい酸化チタン量は金属元素量比率で 5 重量%以下である。一方、上層 2 c における酸化チタン量が金属元素量比率で 10 %未満の場合は、オゾン濃度の経時的な低下を抑制する効果を期待できない。この酸化チタン量は焼成等に支障が生じない範囲内で多いほどよく、金属元素量比率で 20 重量%以上が好ましく、30 重量%以上が特に好ましい。

【0028】図 1 の放電セルでは、焼成体 2 が 3 層構造であるが、この焼成体 2 は 2 層或いは 4 層以上でもよい。いずれの場合も、電極 1 と接する最下層の酸化チタン量と、放電空間 3 と接する最上層の酸化チタン量が重要である。

【0029】〔第 2 実施形態〕図 2 は本発明の第 2 実施形態を示す。本実施形態の放電セルは、誘電体が予め成形された板体 5 である点が、第 1 実施形態の放電セルと大きく相違する。

【0030】板体 5 は、サファイア板等からなる本体 5 a とその表面上に積層された酸化チタン含有層 5 b とからなる。酸化チタン含有層 5 b は、チタン量換算で 10 重量%以上の酸化チタンを含む誘電体層であり、スパッタリングやイオンプレーティング、蒸着等の被覆、或いは本体 5 a の表層部へのイオン注入等により形成されている。

【0031】酸化チタン含有層 5 b における酸化チタン量は、オゾン濃度の経時的な低下を抑制する点から多いほど好ましく、100%が特に好ましい。即ち、酸化チ\*

6

\*タン単体からなる酸化チタン含有層 5 b が特に好ましい。

【0032】酸化チタン含有層 5 b の層厚は、これが薄すぎると全面被覆等が困難になるので、0.05  $\mu$ m 以上が好ましい。層厚の上限は特に規定せず、板体 5 と同じ厚さであってもよい。即ち、板体 5 の全体が金属元素量比率で 10 重量%以上の酸化チタンを含むものを誘電体として使用することも可能である。

【0033】板体 5 の厚みについては、これが薄いと剛性、強度の確保が困難となり、厚すぎる場合は電圧降下が大きくなるので、0.2~2.0  $\mu$ m が好ましい。

【0034】電極 1 は、ここでは本体 5 の裏面に被覆された金属薄膜からなる。このような電極 1 は本体 5 a 熱膨張に追従するので、本体 5 a を破損させる危険がなく、剥離も効果的に防止される。

【0035】

【実施例】次に本発明の実施例を示し、比較例と対比することにより、本発明の効果を明らかにする。

【0036】〔実施例 1〕図 1 の放電セルを用いてオゾン発生装置を構成し、原料ガスとして高純度の酸素ガス (99.995%) を使用して、発生するオゾンガス中のオゾン濃度の経時的な変化を調査した。オゾン発生装置の仕様を表 1 に示し、放電セルにおける誘電体 (セラミック焼成体) の成分組成を表 2~表 4 に示す。また、比較用の誘電体 (セラミック焼成体) の成分組成を表 5, 6 に示す。各層の厚みはいずれも 0.1 mm である。オゾン濃度変化の調査結果を図 3 に示す。

【0037】

【表 1】

放電セル枚数	2 枚
酸素ガス流量	4.0 l/min
放電電力	400w
放電周波数	1200Hz

【0038】

【表 2】

サンプル 1	セラミック焼成体成分量 (金属元素量換算・重量%)							
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
上層	50.3	11.2	10.2	9.7	18.6	—	—	—
中層	50.3	11.2	10.2	9.7	18.6	—	—	—
下層	51.3	—	9.4	8.5	10.5	4.4	9.8	6.1

【0039】

【表3】

サンプル 2	セラミック焼成体成分量 (金属元素量換算・重量%)							
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
上層	41.6	27.2	8.8	6.2	16.2	—	—	—
中層	41.6	27.2	8.8	6.2	16.2	—	—	—
下層	51.3	—	9.4	8.5	10.5	4.4	9.8	6.1

【0040】

【表4】

サンプル 3	セラミック焼成体成分量 (金属元素量換算・重量%)							
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
上層	38.8	38.2	4.1	4.3	14.6	—	—	—
中層	38.8	38.2	4.1	4.3	14.6	—	—	—
下層	51.3	—	9.4	8.5	10.5	4.4	9.8	6.1

【0041】

【表5】

サンプル 4	セラミック焼成体成分量 (金属元素量換算・重量%)							
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
上層	62.4	—	13.3	7.5	16.8	—	—	—
中層	62.4	—	13.3	7.5	16.8	—	—	—
下層	51.3	—	9.4	8.5	10.5	4.4	9.8	6.1

【0042】

【表6】

サンプル	セラミック焼成体成分量 (金属元素量換算・重量%)							
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
5								
上層	38.8	38.2	4.1	4.3	14.6	—	—	—
中層	38.8	38.2	4.1	4.3	14.6	—	—	—
下層	38.8	38.2	4.1	4.3	14.6	—	—	—

【0043】実験では、延べ35時間オゾン発生装置を作動させた。サンプル1～3の誘電体は、上層及び中層が金属元素量比率で10重量%以上の酸化チタンを含み、下層は酸化チタンを含まないものである。これらを使用した放電セルの場合、触媒ガスを使用していないにもかかわらず、オゾン濃度の低下は見られなかった。

【0044】これに対し、サンプル4の誘電体は、いずれの層も酸化チタンを含まないものである。これを使用した放電セルの場合、触媒ガスを使用していないため、顕著なオゾン濃度の低下が見られた。

【0045】また、サンプル5の誘電体は、いずれの層も金属元素量比率で10重量%以上の酸化チタンを含むものである。これを使用した放電セルの場合、原料ガス入口のR部近傍で誘電体にひび割れが発生した。

【0046】〔実施例2〕実施例1において、放電セルを図2のものに代えた。誘電体は、厚み0.6mmのサファイア板の表面に、酸化チタンをスパッタリング法により厚み0.15μmに被覆したものをを用いた。オゾン濃度変化の調査結果を、酸化チタンを被覆しない場合と比較して図4に示す。

【0047】サファイア板の表面に酸化チタンを被覆しない場合は、顕著なオゾン濃度の低下が見られたが、この被覆を行った場合は、オゾン濃度の低下は全く認められなかった。

【0048】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明のオゾン発生装置用放電セルは、誘電体に酸化チタンを使用することにより、触媒ガスを添加することなく、オゾン濃度の経時的な低下を効果的に抑制することができるので、触媒ガスの使用による経費増大はもとより、金属不純物の生成についてもこれを回避することができる。従って、半導体の製造に適した高純度のオゾンガスを経済的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態を示すオゾン発生装置用放電セルの断面図である。

【図2】本発明の別の実施形態を示すオゾン発生装置用放電セルの断面図である。

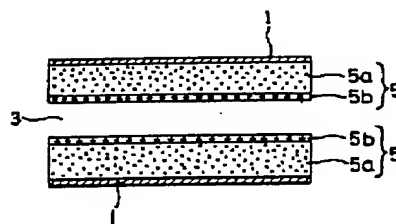
【図3】オゾンガス中のオゾン濃度の経時的な変化を示すグラフである。

【図4】オゾンガス中のオゾン濃度の経時的な変化を示すグラフである。

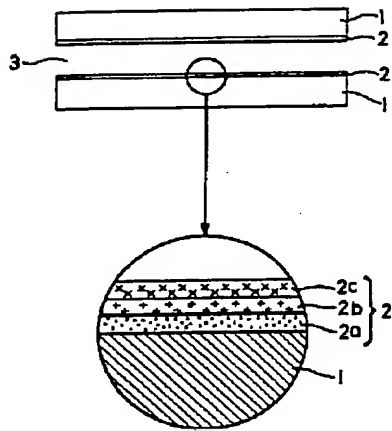
【符号の説明】

- 1 電極
- 2 焼成体 (誘電体)
- 3 放電空間
- 5 板板 (誘電体)
- 5b 酸化チタン含有層

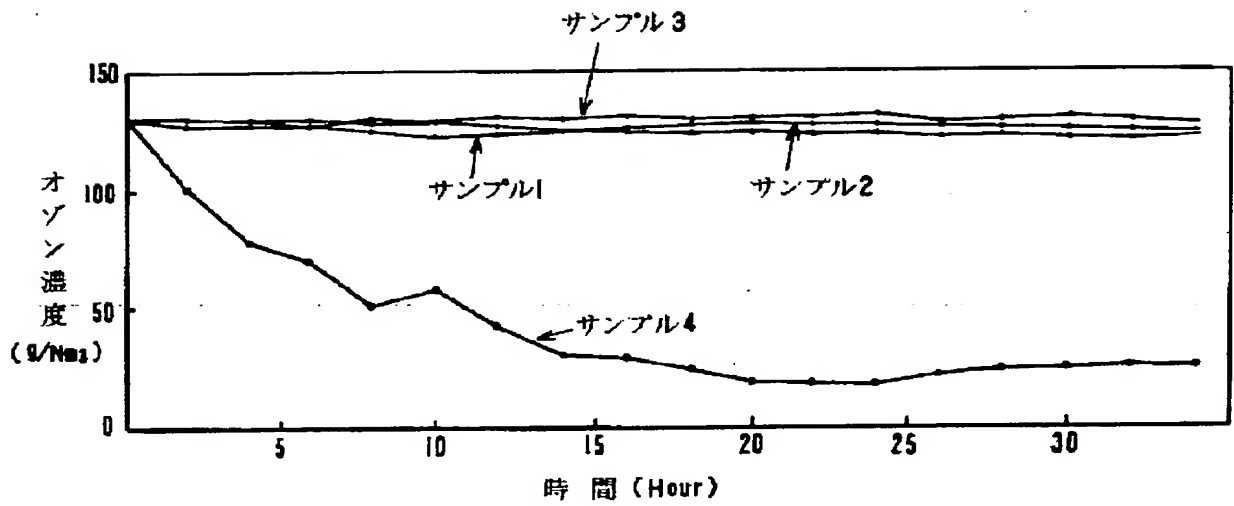
【図2】



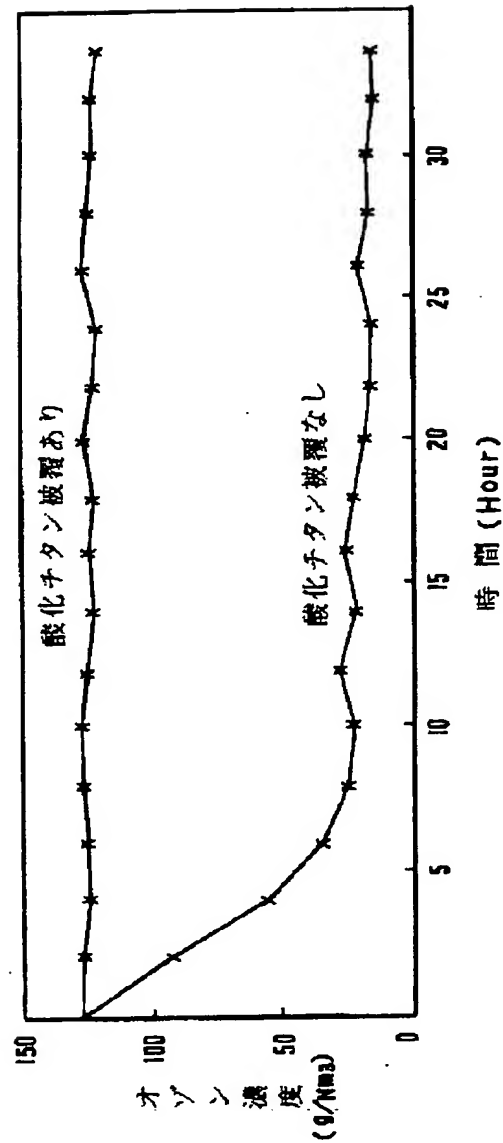
【図1】



【図3】



【図4】



## 【手続補正書】

【提出日】平成9年7月24日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0033】板体5の厚みについては、これが薄いと剛性、強度の確保が困難となり、厚すぎる場合は電圧降下が大きくなるので、0.2～2.0mmが好ましい。

## 【手続補正書】

【提出日】平成9年12月24日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0036】〔実施例1〕図1の放電セルを用いてオゾン発生装置を構成し、原料ガスとして高純度の酸素ガス（99.995%）を使用して、発生するオゾンガス中のオゾン濃度の経時的な変化を調査した。オゾン発生装

置の仕様を表1に示し、放電セルにおける誘電体（セラミック焼成体）の成分組成を表2～表4に示す。また、比較用の誘電体（セラミック焼成体）の成分組成を表5、6に示す。各層の厚みはいずれも0.1mmである。オゾン濃度変化の調査結果を図3に示す。表2～表6における成分量は、金属元素量比率であり、エネルギー分散型X線分光法（EDX）による実測値を記したものである。ここで、全ての金属元素は酸化物（セラミック）として存在するものとした。